

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-313878
(P2000-313878A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 K 11/59	C P R	C 0 9 K 11/59	C P R 4 H 0 0 1
11/00		11/00	A
11/08		11/08	B
11/79	C P R	11/79	C P R

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-352624
(22) 出願日 平成11年12月13日 (1999. 12. 13)
(31) 優先権主張番号 特願平11-57219
(32) 優先日 平成11年3月4日 (1999. 3. 4)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(72) 発明者 徐 超男
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内
(72) 発明者 渡辺 忠彦
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内
(74) 指定代理人 220100014
工業技術院九州工業技術研究所長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料、その製造方法及びそれを用いた発光方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的な外力を加えることによって効率的に発光する新規な発光材料を提供する。

【解決手段】 Y、Ba及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物とSiの酸化物との複合体を少なくとも主成分とする母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る際に発光する希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の発光中心を添加してなる。これを得るには、この母体材料に、この希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の発光中心となる材料を、0.01~20モル%の範囲で添加したのち、800~1700℃で焼成し、発光中心をドーブする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Y、Ba及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物とSiの酸化物との複合体を少なくとも主成分とする母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る際に発光する希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の発光中心を添加したことを特徴とする発光材料。

【請求項2】 請求項1記載の複合体が Y_2SiO_5 、 $BaSi_2O_5$ 及び $Ba_3MgSi_2O_8$ の中から選ばれた少なくとも1種の複合酸化物である請求項1記載の発光材料。

【請求項3】 希土類金属及び遷移金属が第一イオン化エネルギー8eV以下のものである請求項1又は2記載の発光材料。

【請求項4】 希土類金属がCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb及びDyの中から選ばれた少なくとも1種である請求項1、2又は3記載の発光材料。

【請求項5】 遷移金属がV、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta及びWの中から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし4のいずれかに記載の発光材料。

【請求項6】 Y、Ba及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物とSiの酸化物との複合体を少なくとも主成分とする母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る際に発光する希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の発光中心となる材料を、0.01～20モル%の範囲で添加したのち、800～1700℃で焼成し、発光中心をドーピングすることを特徴とする発光材料の製造方法。

【請求項7】 請求項6記載の複合体が Y_2SiO_5 、 $BaSi_2O_5$ 及び $Ba_3MgSi_2O_8$ の中から選ばれた少なくとも1種の複合酸化物である請求項6記載の方法。

【請求項8】 希土類金属及び遷移金属が第一イオン化エネルギー8eV以下のものである請求項6又は7記載の方法。

【請求項9】 Y、Ba及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物とSiの酸化物との複合体を少なくとも主成分とする母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る際に発光する希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の発光中心を添加してなる発光材料に機械的な外力を加えて発光させることを特徴とする発光方法。

【請求項10】 請求項9記載の複合体が Y_2SiO_5 、 $BaSi_2O_5$ 及び $Ba_3MgSi_2O_8$ の中から選ばれた少なくとも1種の複合酸化物である請求項9記載の発光方法。

【請求項11】 請求項1ないし8のいずれかに記載の発光材料の塗膜を耐熱性基材の表面に設けて成る積層材

料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的な外力を加えることによって発光する新規な発光材料、その製造方法及びそれを用いた発光方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、物質が外部からの刺激を与えられることによって、室温等の低温度で可視光や可視域付近の光を発する現象は、いわゆる蛍光現象としてよく知られている。このような蛍光現象を生じる物質、すなわち蛍光体は、蛍光ランプなどの照明灯や、CRT (Cathode Ray Tube) いわゆるブラウン管などのディスプレイとして使用されている。この蛍光現象を生じさせる外部からの刺激は、通常、紫外線、電子線、X線、放射線、電界、化学反応などによって与えられているが、これまで、機械的な外力等の刺激によって発光する材料はあまり知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力を加えることによって効率的に発光する新規な発光材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、機械的な外力を加えることによって発光する新規な発光材料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のケイ酸塩の母体材料に特定の希土類金属や遷移金属の発光中心を添加したものが、その目的に適合することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、Y、Ba及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物とSiの酸化物との複合体を少なくとも主成分とする母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る際に発光する希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の発光中心を添加したことを特徴とする発光材料、及びこの発光材料に機械的な外力を加えて発光させる発光方法を提供するものである。

【0006】本発明の発光材料は、Y、Ba及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物とSiの酸化物との複合体を少なくとも主成分とする母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る際に発光する希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の発光中心となる材料を、0.01～20モル%の範囲で添加したのち、800～1700℃で焼成し、発光中心をドーピングするか、あるいは上記母体材料を形成しうる原料化合物に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る際に発光する希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属又はその化合物を、0.01～20モル%の

範囲の割合で配合したのち、800～1700℃で焼成することにより製造することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の発光材料は、機械的な外力を加えることによって発光する新規な機能材料であって、特定の複合酸化物の母体材料に発光中心を添加して構成される。本発明においては、母体材料として、また製造原料として、Y、Ba及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物とSiの酸化物との複合体やそれを主成分とするものが用いられる。この複合体としては、例えば Y_2SiO_5 、 $BaSi_2O_5$ 及び $Ba_3MgSi_2O_8$ の中から選ばれた少なくとも1種の複合酸化物が挙げられ、中でも Y_2SiO_5 、 $Ba_3MgSi_2O_8$ が好ましい。

【0008】このような母体材料に発光中心として添加される希土類金属や遷移金属は、発光強度を飛躍的に向上させるためのものであり、このような希土類金属や遷移金属としては、第一イオン化エネルギーが8eV以下、中でも6eV以下のものが好ましい。

【0009】この希土類金属や遷移金属は、不安定な3d、4d、5d又は4f電子殻を有するものである。希土類金属としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが、遷移金属としては、例えばTi、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、Wなどがそれぞれ挙げられる。不安定な3d電子殻を有する遷移金属の中で好ましいのは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuなどであり、不安定な4d電子殻をもつ遷移金属の中で好ましいのは、Nb、Moであり、不安定な5d電子殻をもつ遷移金属の中で好ましいのは、Ta、Wである。他方、不安定な4f電子殻をもつ希土類金属の中で好ましいのは、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dyなどである。

【0010】これらの希土類金属や遷移金属は、母体材料に応じて1種又は2種以上を適宜選択し、発光中心の中心イオンとして、母体材料中に導入することができる。母体材料に発光中心を添加すると、発光強度を飛躍的に向上させることができ、母体材料と発光中心との組合せによって発光強度は変化する。母体材料の種類によって最適発光中心は異なる。例えば、母体材料が Y_2SiO_5 の場合にはEuとCeが有効であり、 $BaSi_2O_5$ の場合にはPbが有効であり、 $Ba_3MgSi_2O_8$ の場合にはEuが有効である。

【0011】本発明の発光材料の製法において発光中心となる材料としては例えば希土類金属や遷移金属、これらの化合物などが用いられ、希土類金属や遷移金属の化合物としては、例えば酸化物、硝酸塩などが挙げられる。また、原料として母体材料を形成しうる化合物を用いる場合、該原料化合物としては、酸化物例えば酸化イ

ットリウム、酸化ケイ素、酸化バリウム、酸化マグネシウムなどや、炭酸塩例えば炭酸バリウム、炭酸マグネシウムなどや、ハロゲン化物例えば塩化ケイ素、塩化イットリウム、塩化マグネシウムなどや、有機ケイ素化合物例えばテトラエトキシシリコンのようなアルコキシ置換化合物などが挙げられる。また、本発明の発光材料は、このような原料化合物を用いる場合、ゾルゲル法や共沈法などで製造することもできる。例えば共沈法としては、所定母体材料形成に所要の原料化合物を組み合わせ、これらの粉末を適当な溶媒に溶解して溶液を調製したのち、pH調整等の適当な手段で共沈させる方法などが用いられる。

【0012】発光中心となる材料の添加量は0.01～20モル%の範囲で選ばれる。この添加量が0.01モル%に満たない場合には、発光強度の向上が不十分であり、一方、20モル%を超えると発光効率が低下して実用に適さない。

【0013】本発明の発光材料は、以下に示す方法によって、効率よく製造することができる。まず、前記母体材料の粉末に対し、不安定な3d、4d、5d又は4f電子殻を有し、第一イオン化エネルギーが8eV以下の希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物の粉末を、金属原子換算で0.02～1.0モル%の割合で添加し、十分に混合する。この希土類金属や遷移金属の酸化物粉末の添加量が上記範囲を逸脱すると十分な発光効率が得られにくくなる。

【0014】次に、この混合粉末を、窒素ガスやアルゴンガス中、あるいは真空中などの不活性雰囲気中、900～1100℃の範囲の温度まで徐々に昇温して仮焼し、この仮焼粉末を所望形状に加圧成形したのち、これを水素ガス中などの還元雰囲気中、1200～1600℃の範囲の温度にて、30～400分間程度焼成するか、あるいは該混合粉末を水素ガス中などの還元雰囲気中、1200～1600℃の範囲の温度にて、30～400分間程度焼成することにより、所望の発光材料が得られる。

【0015】本発明の発光材料は、機械的な外力、例えば摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などを加えることによって発光する。この発光強度は、励起源となる機械的な作用力の性質に依存するが、一般的には加えた機械的な作用力が高いほど高くなる傾向がある。したがって、発光強度を測定することによって、発光材料に加えられる機械的な作用力を知ることができる。これによって、材料にかかる応力状態を無接触で検出できるようになり、応力状態の可視化することも可能であるため、応力検出器その他の広い分野での応用が期待できる。

【0016】本発明の発光材料は、その塗膜を耐熱性基材の表面に設けることにより、積層材料とすることができる。この塗膜は、所定母体材料を形成しうる化合物、

例えば硝酸塩やハロゲン化物やアルコキシ化合物などを溶剤に溶解して調製した塗布液を耐熱性基材の表面に塗布したのち、焼成することにより形成される。この耐熱性基材については特に限定されないが、その材質として例えば石英、シリコン、グラファイト、石英ガラスやバイכולガラス等の耐熱ガラス、アルミナや窒化ケイ素や炭化ケイ素やケイ化モリブデン等のセラミックス、ステンレス鋼のような耐熱鋼やニッケル、クロム、チタン、モリブデン等の耐熱性金属又は耐熱性合金、サメット、セメント、コンクリートなどが挙げられる。

【0017】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0018】実施例1

母体材料として Y_2SiO_5 を用い、これに、発光中心となるEuを酸化ユウロピウムの形で5モル%の割合で添加したのち、還元雰囲気中、1500℃で4時間焼成し、次いで得られた焼結体を粉砕することによって発光材料を粉末として作製した。この粉末をエポキシ樹脂〔Struers社製、スペシフィックスー40（商品名）〕100重量部に20重量部の配合割合で埋め込み、ペレット状にしてペレット状発光試料を作製した。

【0019】このようにして得られたペレット状発光試料について、次のとおり発光試験を行った。図1に、このペレット状発光試料 $Y_2SiO_5:Eu$ に、材料試験機により1000Nの機械的作用力を掛けた際の発光強度の経時的変化をグラフで示す。この試料（ $Y_2SiO_5:Eu$ ）は、肉眼でも明確に確認できるほどの強い光を発した。

【0020】また、図2に、この試料（ $Y_2SiO_5:Eu$ ）の発光強度の応力依存性を調べた結果をグラフで示す。この結果によれば、発光強度は応力に依存し、荷重が増加するに連れて発光強度も増加した。これより、発光強度を測定することにより応力の大きさを評価できることが分かった。なお、他の所定母体材料を用いたペレット状試料でも図1および図2と同様な結果が得られた。

【0021】実施例2

積層膜試料（ $Y_2SiO_5:Eu$ /石英）を以下のように調製した。すなわち、硝酸イットリウム、硝酸ユウロピウム、テトラエトキシシリコンをジエチレングリコールモノエチルエーテルとアセチルアセトンの混合溶媒に溶解・混合し、 $Y_{1.95}SiO_5:Eu_{0.05}$ 濃度が1mol%になるように塗布液を調製したのち、これをスピンコーティング法で石英基板上に塗布し、酸化雰囲気中において、1000℃で1時間焼成するものである。この積層膜試料の発光測定は膜材料の表面に直径3mmのステンレス球で、荷重500g、速度4m/minで摩擦力を加えながら行った。図3に、この積層膜試

料に摩擦力を掛けた際の摩擦発光強度の経時的変化を示す。この積層膜試料（ $Y_2SiO_5:Eu$ /石英）は肉眼でも明確に識別できるほど強い光を発した。

【0022】実施例3、4

硝酸ユウロピウムの代わりに、硝酸サマリウム及び硝酸セリウムをそれぞれ用いた以外は実施例2と同様な方法で、 $Y_2SiO_5:Sm$ /石英と $Y_2SiO_5:Ce$ /石英をそれぞれ作製し、実施例1の $Y_2SiO_5:Eu$ /石英と摩擦発光強度を比較したところ、図4に示すように、 $Y_2SiO_5:Eu$ /石英の発光強度は最も高いことが分かった。なお、他の所定発光材料の積層膜試料についても図3および図4と同様な結果が得られた。

【0023】実施例5、6

母体材料として Y_2SiO_5 に代えて $Ba_3MgSi_2O_8$ 及び $BaSi_2O_5$ をそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にして発光材料の $Ba_3MgSi_2O_8:Eu$ 及び $BaSi_2O_5:Eu$ をそれぞれ粉末として作製した。これら各粉末を用い実施例1と同様にしてペレット状発光試料をそれぞれ作製した。このようにして得られた各ペレット状発光試料について、次のとおり発光試験を行った。各ペレット状発光試料に、材料試験機により1500Nの機械的作用力を掛けた際の発光強度を調べた。図5に、母体材料に $Ba_3MgSi_2O_8$ を用いた場合のペレット状発光試料について、上記発光試験における発光強度の経時的変化をグラフで示す。この発光強度の平均値は4000であった。この試料は、肉眼でも明確に確認できるほどの極めて強い光を発した。また、母体材料に $BaSi_2O_5$ を用いた場合のペレット状発光試料について、上記発光試験における発光強度の平均値を求めたところ、20であった。

【0024】

【発明の効果】本発明の発光材料は、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力によって効率的に発光し、また機械的な外力をそれが作用する材料自体の発光により直接光に変化することができる新規な機能材料であり、それ故まったく新しい光素子としての利用の可能性や、種々の制御プロセスなどの広い応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ペレット状発光試料（ $Y_2SiO_5:Eu$ ）に機械的作用力を掛けた際の発光強度の経時的変化を示すグラフ。

【図2】 ペレット状発光試料（ $Y_2SiO_5:Eu$ ）の発光強度の応力依存性を調べた結果を示すグラフ。

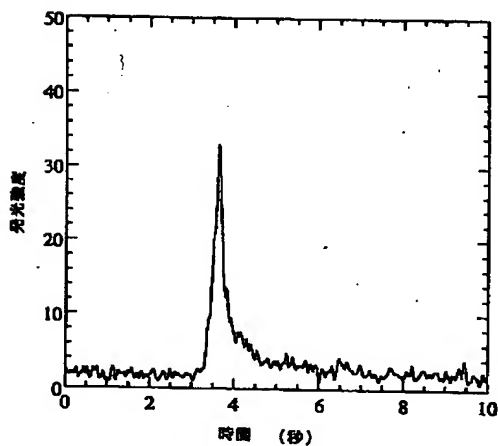
【図3】 積層膜試料（ $Y_2SiO_5:Eu$ /石英）に機械的摩擦力を掛けた際の摩擦発光強度の経時的変化を示すグラフ。

【図4】 積層膜試料（ $Y_2SiO_5:Eu$ /石英、 $Y_2SiO_5:Sm$ /石英、 $Y_2SiO_5:Ce$ /石英）に機械的摩擦力を掛けた際の発光強度の比較図。

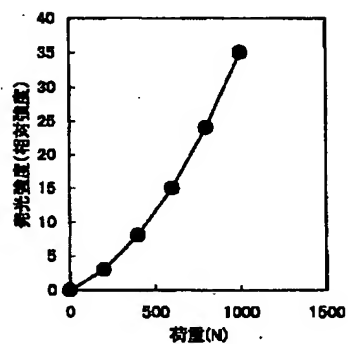
【図5】 ペレット状発光試料 ($\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$) に機械的作用力を掛けた際の発光強度の

経時変化を示すグラフ。

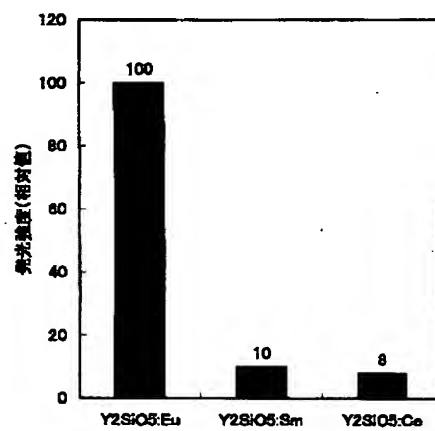
【図1】



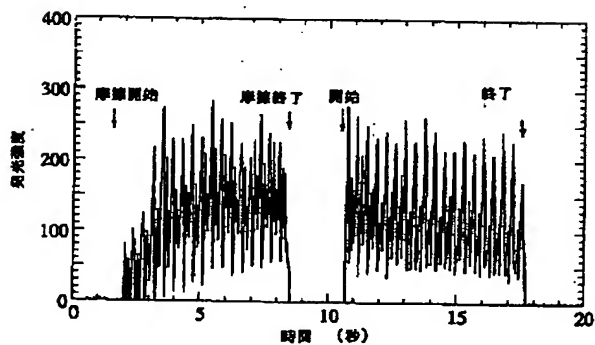
【図2】



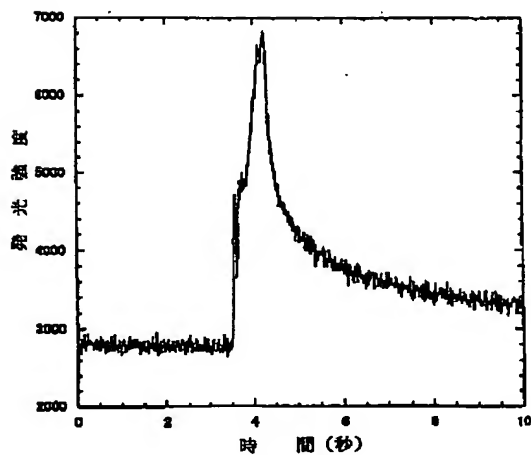
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 守人

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内

Fターム(参考) 4H001 CF01 CF02 XA08 XA12 XA14

XA39 XA56 YA23 YA24 YA25

YA26 YA27 YA28 YA29 YA41

(72)発明者 劉 芸

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内

YA42 YA58 YA59 YA60 YA61

YA62 YA63 YA64 YA65 YA66

YA73 YA74

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313878

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl. C09K 11/59
C09K 11/00
C09K 11/08
C09K 11/79

(21)Application number : 11-352624 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 13.12.1999 (72)Inventor : JO YUKIO
WATANABE TADAHIKO
AKIYAMA MORIHITO
RYU GEI

(30)Priority

Priority number : 11057219 Priority date : 04.03.1999 Priority country : JP

(54) LUMINOUS MATERIAL, ITS PREPARATION AND LUMINESCENCE PROCESS USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel luminous material which efficiently irradiates by applying a mechanical external force.

SOLUTION: This luminous material is obtained by adding at least one luminescence center selected from rare earth metals and transition metals which irradiate when the electrons excited by a mechanical energy return to the ground state, to a base body material essentially comprising at least a composite of an oxide of at least one metal selected from Y, Ba and Mg and an oxide of Si. In order to obtain it, from 0.01 to 20 mol% at least one material acting as a luminescence center which is selected from these rare earth metals and transition metals is added to this base body material and calcined at from 800 to 1,700° C to dope the luminescence center.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3421736

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-000094

[Date of requesting appeal against examiner's] 06.01.2003

decision of rejection]

[Date of extinction of right]